

PCT/JP 2005/000751

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 1月21日  
Date of Application:

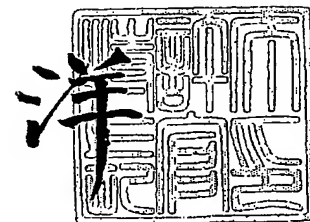
出願番号 特願2004-012885  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2004-012885]

出願人 株式会社日立国際電気  
Applicant(s):

2005年 3月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2005-301756C

【書類名】 特許願  
【整理番号】 20410009  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 21/22  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気  
                                内  
    【氏名】 佐野 敦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気  
                                内  
    【氏名】 浅井 優幸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気  
                                内  
    【氏名】 板谷 秀治  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気  
                                内  
    【氏名】 堀井 貞義  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000001122  
    【氏名又は名称】 株式会社日立国際電気  
    【代表者】 遠藤 誠  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 060864  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

基板上にハフニウムシリケート膜を成膜するステップと、  
前記ハフニウムシリケート膜中に窒素を導入するステップとを有する半導体装置の製造方法であって、  
前記窒素導入ステップでハフニウムシリケート膜中に導入する窒素プロファイルを、前記成膜ステップで形成するハフニウムシリケート膜中のシリコン濃度により制御することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【請求項 2】

前記成膜ステップでは、シリコン濃度の異なる 2 層以上の層からなるハフニウムシリケート膜を成膜することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 3】

前記成膜ステップでは、前記ハフニウムシリケート膜をハフニウム原料とシリコン原料と酸化剤とを用いて、ハフニウムシリケート膜中のシリコン濃度を制御しながら成膜することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 4】

前記成膜ステップでは、前記原料のいずれか一方に他方の原料を微量混在させて原料として用いることを特徴とする請求項 3 記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 5】

前記成膜ステップでは、 $\text{Hf} [\text{OC} (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{OCH}_3]_4$  をハフニウム原料とし、 $\text{Si} [\text{OC} (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{OCH}_3]_4$  をシリコン原料とし、酸化剤として酸素を用いることを特徴とする請求項 3 記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 6】

前記成膜ステップでは、 $\text{Hf} [\text{OC} (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{OCH}_3]_4$  をハフニウム原料とし、 $\text{Si} [\text{OC} (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{OCH}_3]_4$  をシリコン原料として用いることを特徴とする請求項 4 記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 7】

前記窒素導入ステップは、前記成膜ステップを行う反応室と同一の反応室内で、この反応室に接続されたりモートプラズマ発生装置にて活性化された窒素を用いて行われることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 8】

前記窒素導入ステップは、前記成膜ステップを行う反応室と搬送室を介して接続されたプラズマ処理室あるいは熱処理室内で行われることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 9】

基板上にハフニウムシリケート膜を成膜するステップと、  
前記ハフニウムシリケート膜中に窒素を導入するステップとを有する半導体装置の製造方法であって、  
前記成膜ステップでは、ハフニウムシリケート膜の表面側の方が、基板側よりもシリコン濃度が大きくなるよう成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【請求項 10】

前記成膜ステップでは、ハフニウムシリケート膜の表面側の方が基板側よりもシリコンリッチとなり、基板側の方がハフニウムシリケート膜の表面側よりもハフニウムリッチとなるよう成膜することを特徴とする請求項 9 記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 11】

前記成膜ステップでは、シリコン濃度の異なる 2 層以上の層からなるハフニウムシリケート膜を成膜することを特徴とする請求項 9 記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 12】

前記成膜ステップでは、ハフニウムシリケート膜の表面側の層の方が、基板側の層よりも膜厚が薄くなるよう成膜することを特徴とする請求項 11 記載の半導体装置の製造方法

## 。【請求項 1 3】

前記窒素導入ステップは、R P N 処理、M M T 窒化処理、または R T N 処理にて行われることを特徴とする請求項 9 記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 1 4】

基板を処理する反応室と、

基板上にハフニウムシリケート膜を形成するためのハフニウム原料、シリコン原料、および酸化剤を供給する供給系と、

基板上にハフニウムシリケート膜を形成する際、膜の表面側の方が、基板側よりもシリコン濃度が大きくなるようハフニウム原料、シリコン原料の供給流量を制御する制御手段と

、  
基板上に形成したハフニウムシリケート膜に窒素を導入する手段と、  
を有することを特徴とする基板処理装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】半導体装置の製造方法及び基板処理装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体ウェハ等の基板を処理するための基板処理装置及び半導体装置（デバイス）の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ゲート絶縁膜の電気的膜厚の薄膜化と共に、シリコン（Si）の酸化膜・酸窒化膜から High- $\kappa$ （高誘電率）膜への変更が盛んに検討されている。ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>などのHigh- $\kappa$ 膜の形成方法としては、スパッタ法、CVD法が研究されているが、段差被覆性等の特性に加え、成膜原料の交換が容易になるなどの利点から、量産時にはCVD法が適用されることが多い。CVDの一種であるMOCVDに用いられる有機金属原料には各種ありそれぞれに研究されている。HfO<sub>2</sub>、HfSiO<sub>4</sub>などの原料としては例えば、Hf[OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>（Hf-OtBuと略す）、Hf[OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>（Hf-MMPと略す）、Si[OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>（Si-MMPと略す）、Hf[O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>（Hf-OSiと略す）などが使用されている。このなかで、例えばHf-MMPやSi-MMPは常圧30℃程度で液相である。このため、これらの液体材料は加熱して蒸気圧により気体に変換して利用されている。MOCVD法の原料の一つである、Hf[OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>（Hf-MMPと略す）を用いたCVDについては特開2004-6699などで公開されている（特許文献1参照）。

【特許文献1】特開2004-6699号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

HfO<sub>2</sub>膜へSiを導入した膜、すなわちHfとSiを含む酸化膜をハフニウムシリケート膜と呼んでいる。HfO<sub>2</sub>膜へSiを導入することで、上部電極にボロンを導入する構造において、ボロンが基板へ突き抜けることを防止する為に有効といわれる窒素をハフニウムシリケート膜に十分に導入することも可能になる。

【0004】

従来は、ある任意のハフニウムシリケート膜に対して、窒素導入時の条件・方法を制御することにより膜中の窒素分布を制御しようとしていた。特にゲート絶縁膜として適用する場合、下地でありゲートの活性領域であるSiとの界面に窒素が導入されるとトランジスタの特性劣化を引き起こすため、ハフニウムシリケート膜とSiとの界面への窒素導入を抑制する必要がある。しかし、界面へ窒素を導入しないようにシリケート膜中の窒素濃度を制御することは困難であった。

【0005】

本発明の目的は、ハフニウムシリケート膜中の窒素濃度分布を容易に制御でき、高品質な半導体装置（デバイス）を製造することができる半導体装置の製造方法及び基板処理装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の第1の特徴とするところは、基板上にハフニウムシリケート膜を成膜するステップと、前記ハフニウムシリケート膜中に窒素を導入するステップとを有する半導体装置の製造方法であって、前記窒素導入ステップでハフニウムシリケート膜中に導入する窒素プロファイル（分布）を、前記成膜ステップで形成するハフニウムシリケート膜中のシリコン（Si）濃度により制御することを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

【0007】

本発明の第2の特徴とするところは、第1の特徴において、前記成膜ステップでは、シリコン（Si）濃度の異なる2層以上の層からなるハフニウムシリケート膜を成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

## 【0008】

本発明の第3の特徴とするところは、第1の特徴において、前記成膜ステップでは、前記ハフニウムシリケート膜をハフニウム (Hf) 原料とシリコン (Si) 原料と酸化剤とを用いて、ハフニウムシリケート膜中のシリコン (Si) 濃度を制御しながら成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

## 【0009】

本発明の第4の特徴とするところは、第3の特徴において、前記成膜ステップでは、前記原料のいずれか一方に他方の原料を微量混在させて原料として用いることを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

## 【0010】

本発明の第5の特徴とするところは、第3の特徴において、前記成膜ステップでは、 $\text{Hf} [\text{OC} (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{OCH}_3]_4$  をハフニウム (Hf) 原料とし、 $\text{Si} [\text{OC} (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{OCH}_3]_4$  をシリコン (Si) 原料とし、酸化剤として酸素を用いることを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

## 【0011】

本発明の第6の特徴とするところは、第4の特徴において、前記成膜ステップでは、 $\text{Hf} [\text{OC} (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{OCH}_3]_4$  をハフニウム (Hf) 原料とし、 $\text{Si} [\text{OC} (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{OCH}_3]_4$  をシリコン (Si) 原料として用いることを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

## 【0012】

本発明の第7の特徴とするところは、第1の特徴において、前記窒素導入ステップは、前記成膜ステップを行う反応室と同一の反応室内で、この反応室に接続されたりモートプラズマ発生装置にて活性化された窒素を用いて行われることを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

## 【0013】

本発明の第8の特徴とするところは、第1の特徴において、前記窒素導入ステップは、前記成膜ステップを行う反応室と搬送室を介して接続されたプラズマ処理室あるいは熱処理室内で行われることを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

## 【0014】

本発明の第9の特徴とするところは、基板上にハフニウムシリケート膜を成膜するステップと、前記ハフニウムシリケート膜中に窒素を導入するステップとを有する半導体装置の製造方法であって、前記成膜ステップでは、ハフニウムシリケート膜の表面側の方が、基板側よりもシリコン (Si) 濃度が大きくなるよう成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

## 【0015】

本発明の第10の特徴とするところは、第9の特徴において、前記成膜ステップでは、ハフニウムシリケート膜の表面側の方が基板側よりもシリコン (Si) リッチとなり、基板側の方がハフニウムシリケート膜の表面側よりもハフニウム (Hf) リッチとなるよう成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

## 【0016】

本発明の第11の特徴とするところは、第9の特徴において、前記成膜ステップでは、シリコン (Si) 濃度の異なる2層以上の層からなるハフニウムシリケート膜を成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

## 【0017】

本発明の第12の特徴とするところは、第11の特徴において、前記成膜ステップでは、ハフニウムシリケート膜の表面側の層の方が、基板側の層よりも膜厚が薄くなるよう成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

## 【0018】

本発明の第13の特徴とするところは、第9の特徴において、前記窒素導入ステップは、RPN (Remote Plasma Nitridation) 処理、MMT (Mo

diffied Magnetron Typed Plasma Source) 窒化処理、またはRTN (Rapid Thermal Nitridation) 処理にて行われることを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

#### 【0019】

本発明の第14の特徴とするところは、基板を処理する反応室と、基板上にハフニウムシリケート膜を形成するためのハフニウム(Hf)原料、シリコン(Si)原料、および酸化剤を供給する供給系と、基板上にハフニウムシリケート膜を形成する際、膜の表面側の方が、基板側よりもシリコン(Si)濃度が大きくなるようハフニウム(Hf)原料、シリコン(Si)原料の供給流量を制御する制御手段と、基板上に形成したハフニウムシリケート膜に窒素を導入する手段と、を有することを特徴とする基板処理装置にある。

#### 【発明の効果】

#### 【0020】

本発明によれば、ハフニウムシリケート膜への窒素導入において、ハフニウムシリケート膜中のSi濃度を制御することにより、ハフニウムシリケート膜形成後の窒素導入による膜中の窒素濃度分布の制御範囲を拡大することが可能で、ハフニウムシリケート膜を生産性よく形成可能となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0021】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。実施の形態では、CVD法、より具体的にはMOCVD法を使って、アモルファス状態のハフニウムシリケート膜(以下、単にHfSiO膜と略す)を形成する場合について説明する。

#### 【0022】

図1は実施の形態に係る基板処理装置である枚葉式CVD装置の一例を示す概略図である。

シリコンウェハ等の基板を処理する反応室4は基板を加熱する為の図示しないヒータを具備し、壁には図示しないヒータが埋め込まれている。

#### 【0023】

反応室4には、Hf原料を気化したガスを供給するHf原料ガス供給配管17a、Si原料を気化したガスを供給するSi原料ガス供給配管17b、N<sub>2</sub>等の不活性ガスを供給する不活性ガス供給配管12、酸化ガスを供給する酸化ガス供給配管16が接続されている。Hf原料ガス供給配管17a、Si原料ガス供給配管17bには、それぞれベント配管11a、ベント配管11bが設けられている。また、Hf原料ガス供給配管17a、Si原料ガス供給配管17bには、Hf液体原料、Si液体原料を気化する気化器3a、気化器3bがそれぞれ接続されている。気化器3a、気化器3bにはHf液体原料供給配管13a、Si液体原料供給配管13bがそれぞれ接続され、Hf液体原料供給配管13a、Si液体原料供給配管13bには、Hf液体原料容器A1、Si液体原料容器B2がそれぞれ接続されている。原料容器A、原料容器Bには、容器内のそれぞれの原料を、Hf液体原料供給配管13a、Si液体原料供給配管13bに押し出すための圧送ガスを供給する圧送ガス供給配管15a、圧送ガス供給配管15bがそれぞれ接続されている。このような構成により、原料容器A、原料容器BにN<sub>2</sub>等の圧送ガスを供給すると、それぞれの液体原料が供給配管13a、13bに押し出され、押し出された液体原料は気化器3a、3bで気化され、原料ガス供給配管17a、17bを介して原料ガスとして反応室4内に供給される。酸化ガスはリモートプラズマユニット20を経由して活性化した後、反応室4へ供給することが可能となっている。

#### 【0024】

また、反応室4には反応室内を排気する排気配管14が接続されており、排気配管14には真空ポンプ等の排気装置5が接続されている。反応室4に導入された各ガスは、排気配管14、排気装置5を経て除害装置(図示せず)などの後段設備へ至ることとなる。なお、図中の配管には、図示しない加熱装置が設けられている。

#### 【0025】

反応室 4 には図示しない搬送室がゲートバルブを介して隣接し、搬送室には冷却室・ロードロック室が接続されている。搬送室には搬送用機械が具備されており、基板は搬送室から反応室 4 へ導入されて反応室 4 で成膜等の処理をした後、搬送室を経て冷却室へと搬送される。

#### 【0026】

次に上述した図 1 のような構成の枚葉式 CVD 装置を用いて、HfSiO 膜を堆積するための手順を示す。ここでは、Hf 原料として  $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$  (以下、Hf-MMP と称す。) を用い、Si 原料として  $\text{Si}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$  (以下、Si-MMP と称す。) を用い、不活性ガスとして窒素 ( $\text{N}_2$ )・アルゴン ( $\text{Ar}$ )、酸化ガスとして酸素 ( $\text{O}_2$ ) を用いる例について説明する。

#### 【0027】

基板を搬送用機械により搬送室から反応室 4 内に搬入する。基板温度を処理温度まで上昇させ、反応室内の圧力を処理圧力となるよう調整する。その後、原料ガス、すなわち Hf-MMP を気化した Hf 原料ガスおよび Si-MMP を気化した Si 原料ガス、リモートプラズマにより活性化した酸素 (酸化ガス) を図 2 に示すように交互に複数回供給する。これにより、基板上に HfSiO 膜が形成される。なお、原料ガス (Hf 原料ガス、Si 原料ガス) 供給と、酸化ガス供給との間に、 $\text{N}_2$  パージを行う。すなわち、Hf 原料ガスと Si 原料ガスの供給  $\rightarrow \text{N}_2$  パージ  $\rightarrow$  活性化した酸素の供給  $\rightarrow \text{N}_2$  パージ、という手順を 1 単位 (1 サイクル) として、これを任意の回数繰り返して所望の膜厚を得る。任意の回数とは、所望の膜厚を 1 単位の手順で得られる膜厚で割ったもののことである。Hf 原料ガスと Si 原料ガスは同時に供給してもよいし、別個に供給してもよい。

#### 【0028】

原料ガスを供給する際、Hf 原料、Si 原料を供給して  $\text{N}_2$  パージする 1 単位 (サイクル) 中の供給 Hf/Si 比を変更しながら、任意の回数繰り返して所望の膜厚とすれば、図 4、図 5、図 6 に示すごとく膜中の Si 濃度に変化をつけることが出来る。

#### 【0029】

これは成膜時において、原料の供給・パージの 1 単位での Hf 原料と Si 原料の供給量比 (モル比) と膜中の Hf/Si 比に図 3 のような関係があるからであり、成膜時の Hf 原料/Si 原料の供給量比を制御することで膜中の Si 濃度を制御できる。

#### 【0030】

望ましくは、膜の上部側 (デバイス形成時のトランジスタ活性領域の反対側) で Si 濃度を大きく、膜の下部側 (デバイス形成時のトランジスタ活性領域側) で Si 濃度を小さくする方がよい。すなわち、HfSiO 膜の表面側の方が、基板側よりも Si 濃度が大きくなるように、基板側の方が HfSiO 膜の表面側よりも Hf 濃度が大きくなるようにするのがよい。このように、HfSiO 膜の表面側の方が基板側よりも Si リッチとなり、基板側の方が HfSiO 膜の表面側よりも Hf リッチとなるよう成膜すると、後述する窒素処理により、HfSiO 膜表面側の Si リッチな層に多くの窒素を導入し、基板側の Hf リッチな層に、窒素を導入しないようにすることができることとなる。

#### 【0031】

なお、図 2 では、原料ガスを供給した後に、活性化させた酸化ガスを供給する場合を示しているが、酸化ガスを供給した後に、原料ガスを供給する場合もある。リモートプラズマにより活性化させた酸化ガスを先に基板に供給することで堆積膜の特性改善が可能な場合などである。これらの方法は、特開 2004-6699 号などで提供されている、MOCVD による膜堆積と、リモートプラズマで活性化したガスにより酸化と堆積膜改質を周期的に繰り返す手法を示したものであるが、周期的に繰り返さず、一般的な MOCVD 法により堆積膜を形成する方法でも構わない。一般的な MOCVD とは、原料を同時若しくは順々に供給して、繰り返しの手順なく膜を得る方法を指す。

#### 【0032】

形成する HfSiO 膜は、部位により Si 濃度の異なる単層としてもよい。また、Si 濃度の異なる HfSiO 膜を複数層形成する (積層) ようにしてもよい。この場合、基板



側の層の膜厚よりもHfSiO膜表面側の層の膜厚の方が薄くなるようにするのが好ましい。

#### 【0033】

Hf-MMP (100%)とSi-MMP (100%)とを用いてHf/(Hf+Si)供給比を1/6として成膜すると、HfSiO膜中の組成比Hf/(Hf+Si)は63%であった。Hf-MMPを1%混ぜたSi-MMPを用い、Hf/(Hf+Si)供給比を1/100として成膜すると、HfSiO膜中の組成比Hf/(Hf+Si)16%を実現することができた。

図3にHf/(Hf+Si)供給比とそれにより得られるHfSiO膜中のHf/(Hf+Si)比を示す。このときの成膜温度は450℃、圧力は100Paとした。

#### 【0034】

つぎに、膜中にSi濃度を図4のごとく設けたHfSiO膜、すなわち膜表面側の方が基板側よりもSi濃度が大きくなるようにしたHfSiO膜を窒化処理する。これにより、図7中の実線のような窒素濃度分布、すなわち膜表面側の方が基板側よりN濃度が大きくなるような分布をもつHfSiO膜が得られる。これにより、膜表面側でボロンの突き抜けを防止することができ、全体的に熱的耐性を上げることができる。このように、HfSiO膜表面側に多くの窒素を導入し、基板側(基板との界面)には窒素を導入しないようにすることができるのは、窒素は、シリケート膜において、シリコン組成が高いほど多く膜中に導入できることによる。なお、Si濃度が均等なHfSiO膜では図7中の破線のような窒素濃度分布となる。

#### 【0035】

図4、5、6及び図7に示す濃度分布は概略であるが、アニールの工程が追加されるとそれぞれの濃度分布は拡散により形状が変化することが予想される。

#### 【0036】

ここで窒化処理は抵抗加熱や光源を用いた急速加熱処理(RTA; Rapid Thermal Anneal)に窒素(N<sub>2</sub>)やアンモニア(NH<sub>3</sub>)などの窒素を含むガスを用いる方法、すなわちRTN(Rapid Thermal Nitridation)処理や、窒素やアンモニアなどのリモートプラズマを用いて窒素を導入するRPN(Remote Plasma Nitridation)処理や、MMT(Modified Magnetron Typed Plasma Source)窒化処理などがあるが、窒化処理の方法に依らずにHfSiO膜中のSi濃度分布を反映した窒素濃度分布とすることが出来る。これにより窒素濃度分布の制御の範囲を広げることが出来る。

#### 【0037】

なお、窒化処理は、スループットを考慮すると、HfSiO膜の成膜を行う反応室と同一の反応室内で、HfSiO膜の成膜と連続して行うのが好ましい。この場合において、窒化処理をRPN処理にて行う場合、窒化ガスを活性化させるリモートプラズマユニットを、HfSiO膜の酸化と改質のための酸化ガスを活性化させるリモートプラズマユニットと共用とすることができる。なお、窒化処理は、HfSiO膜の成膜を行う反応室と搬送室を介して接続されたプラズマ処理室あるいは熱処理室内で行うようにしてもよい。また、HfSiO膜の成膜において、原料ガスとしては、Hf[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>とHSi[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>、もしくはSi[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>の組み合わせなどにおいても、同様の効果が期待できる。また、Hf原料とSi原料とが両方とも有機原料でなくても、同様な効果が期待できる。すなわち、有機Hf原料と有機Si原料との組み合わせだけでなく、有機Hf原料と無機Si原料との組み合わせや、無機Hf原料と有機Si原料との組み合わせや、無機Hf原料と無機Si原料との組み合わせであっても同様な効果が期待できる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0038】

【図1】本発明における実施形態に係る基板処理装置を示す概略断面図

【図2】本発明における成膜シーケンスを示す図

【図3】本発明における原料供給比Hf/(Hf+Si)と膜中の組成比Hf/(Hf+Si)

f + Si) の関係を示す図

【図 4】 本発明における HfSiO 膜中の Si 濃度分布 (1)

【図 5】 本発明における HfSiO 膜中の Si 濃度分布 (2)

【図 6】 本発明における HfSiO 膜中の Si 濃度分布 (3)

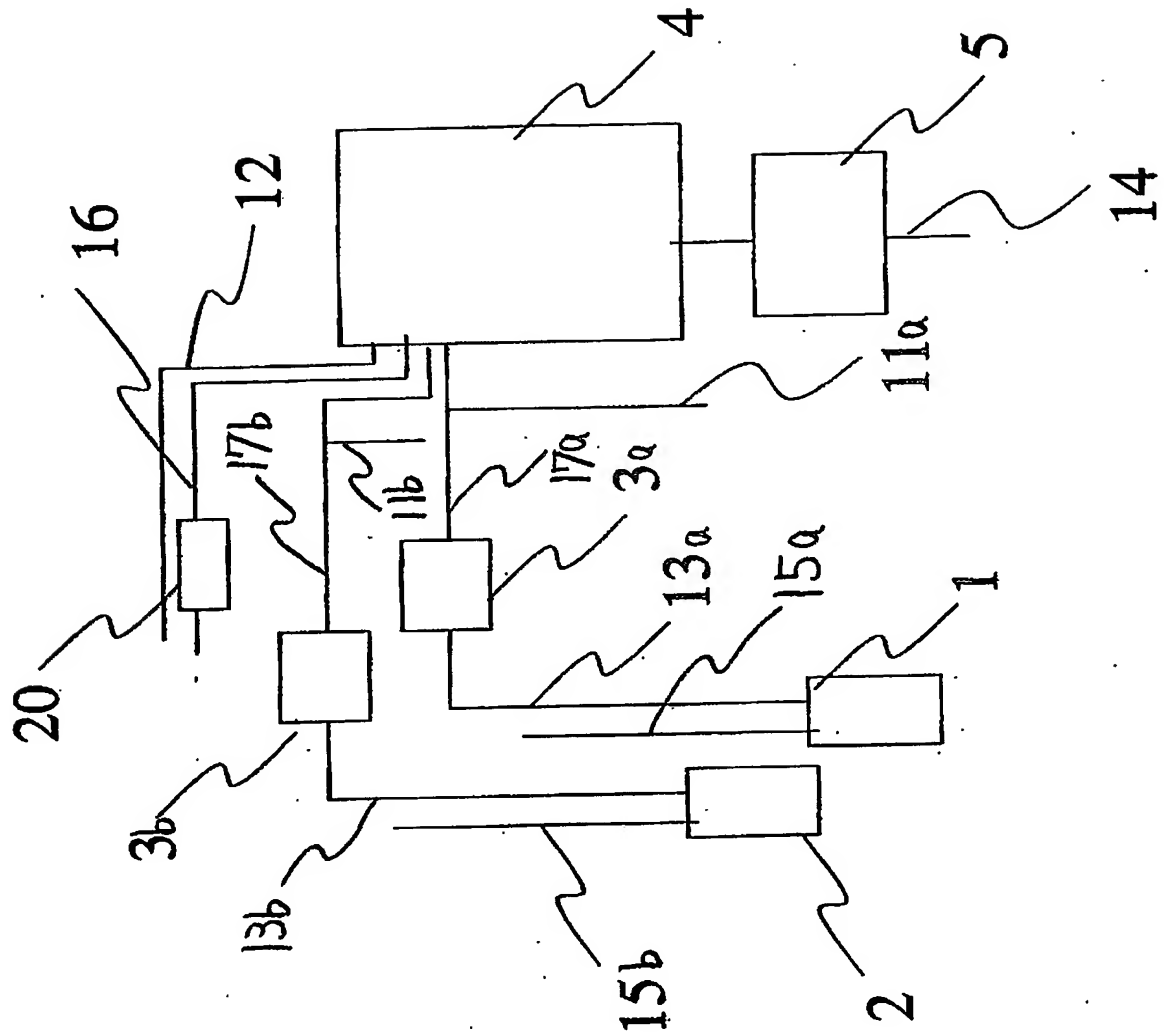
【図 7】 本発明における HfSiO 膜中の N 濃度分布

【符号の説明】

【0039】

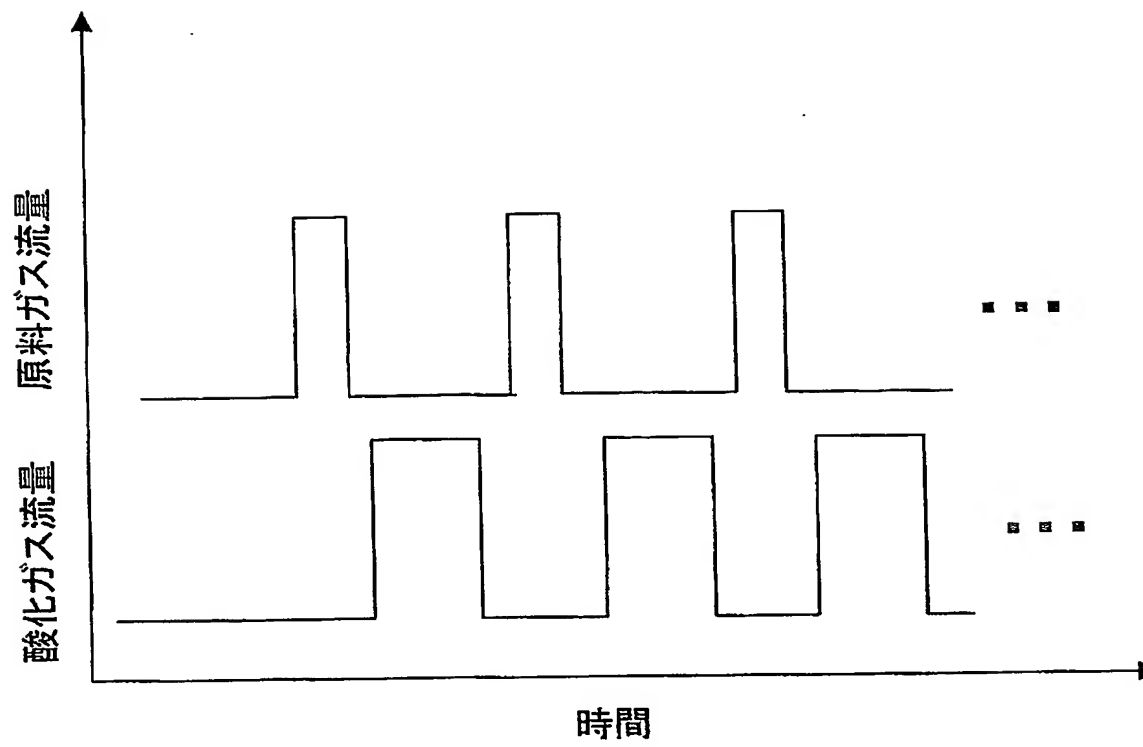
- 1 原料容器 A
- 2 原料容器 B
- 3 a 気化器
- 3 b 気化器
- 4 反応室
- 5 排気装置
- 11 a ベント配管
- 11 b ベント配管
- 12 パージ用不活性ガス供給配管
- 13 a Hf 液体原料供給配管
- 13 b Si 液体原料供給配管
- 14 排気配管
- 15 a 圧送ガス供給配管
- 15 b 圧送ガス供給配管
- 16 酸化ガス供給配管
- 17 a Hf 原料ガス供給配管
- 17 b Si 原料ガス供給配管
- 20 リモートプラズマユニット

【書類名】 図面  
【図 1】

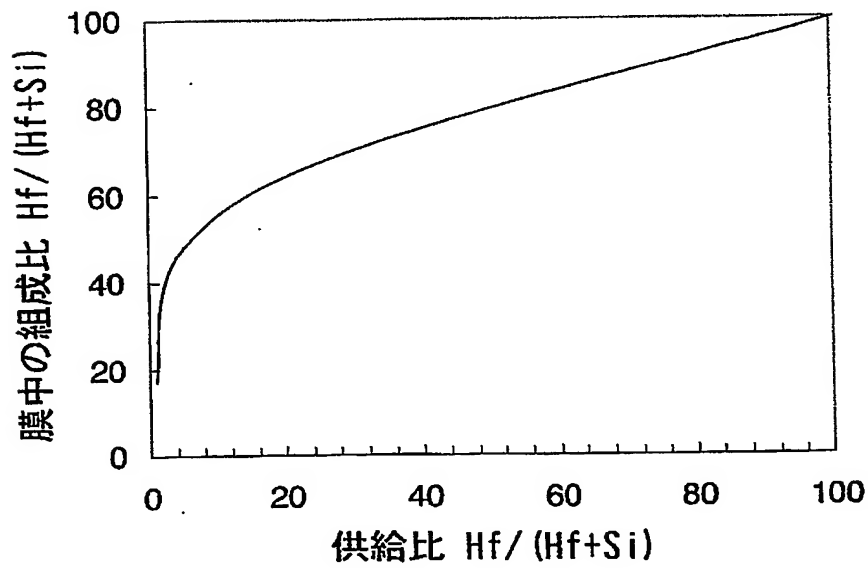


- 1 原料容器A  
2 原料容器B  
3a 氮化器  
3b 氮化器  
4 反応室  
5 排気装置  
11a ベント配管  
11b ベント配管  
12 パージ用不活性ガス供給配管  
13a Hf液体原料供給配管  
13b Si液体原料供給配管  
14 排気配管  
15a 圧送ガス供給配管  
15b 圧送ガス供給配管  
16 酸化ガス供給配管  
17a Hf原料ガス供給配管  
17b Si原料ガス供給配管  
20 リモートプラズマユニット

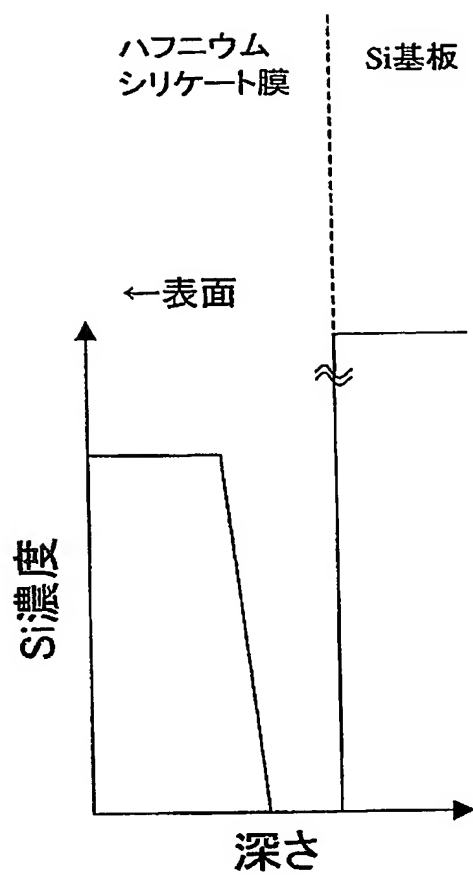
【図 2】



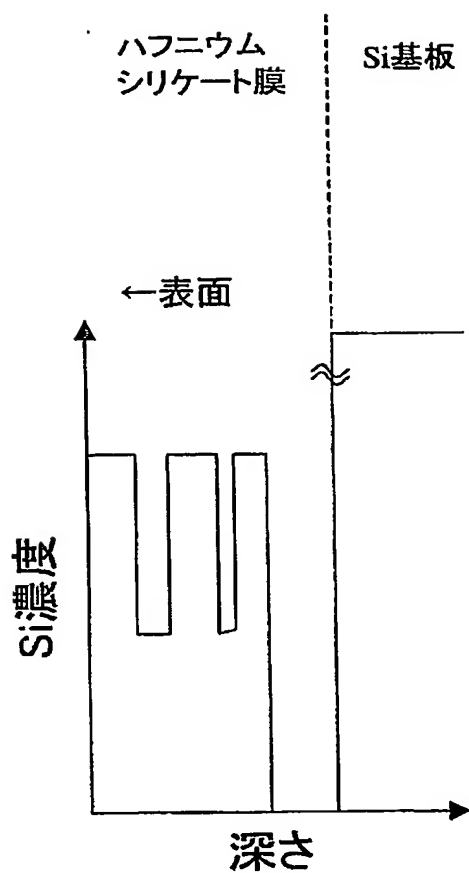
【図 3】



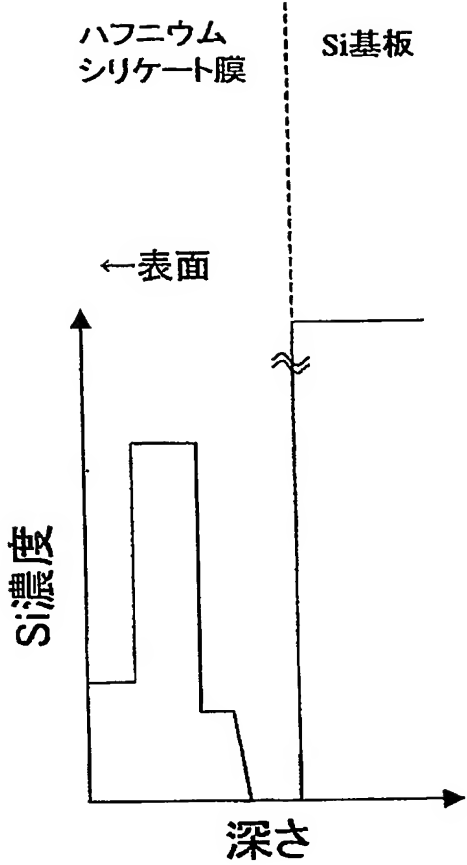
【図 4】



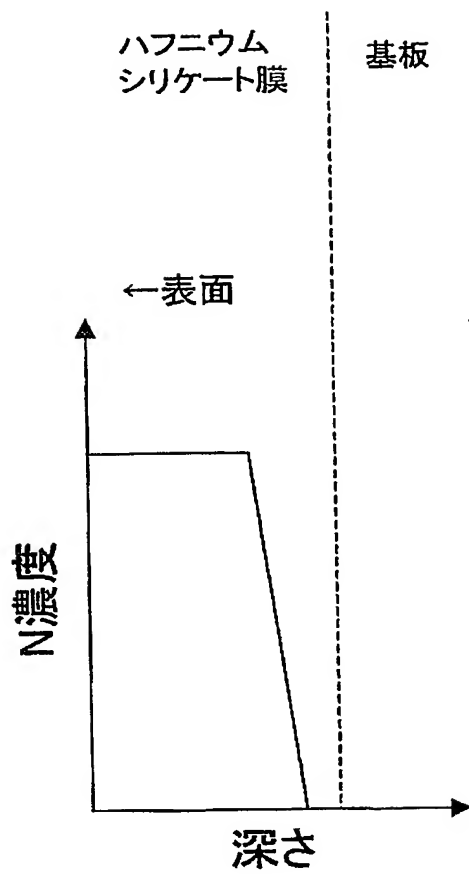
【図 5】



【図 6】



【図 7】





## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 ハフニウムシリケート膜中の窒素濃度分布を容易に制御でき、高品質な半導体装置を製造することができる半導体装置の製造方法及び基板処理装置を提供する。

【解決手段】 基板上にハフニウムシリケート膜を成膜するステップと、ハフニウムシリケート膜中に窒素を導入するステップとを有する半導体装置の製造方法において、窒素導入ステップでハフニウムシリケート膜中に導入する窒素プロファイルを、成膜ステップで形成するハフニウムシリケート膜中のシリコン濃度により制御するようにした。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-012885
受付番号	50400095791
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 1月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 1月21日

特願 2 0 0 4 - 0 1 2 8 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 1 2 2 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 1 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号

氏 名

株式会社日立国際電気

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000751

International filing date: 21 January 2005 (21.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-012885  
Filing date: 21 January 2004 (21.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**